

红柱石绢云母千枚岩制备莫来石晶须的实验研究

姜晓谦¹, 李金洪¹, 赵宏伟², 童玲欣¹

1. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 中国钢研科技集团有限公司 特种陶瓷与耐火材料研究室, 北京 100081

摘要: 本文以红柱石绢云母千枚岩、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等为原料, 分别在 1200℃、1300℃ 和 1400℃ 下制备莫来石晶须。运用 X 射线粉末衍射(XRD) 和扫描电子显微镜(SEM) 等手段, 分析了莫来石晶须的形成过程和微观形貌。结果表明, 当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (摩尔比) 为 0.32, 烧结温度 1400℃, 保温时间 6 h, 可获得长约 13~20 μm, 长径比大于 20 的莫来石晶须。实验表明, 只要条件控制得当, 低品位的红柱石矿石也可以制取高质量的莫来石晶须。

关键词: 红柱石; 绢云母千枚岩; 莫来石; 晶须

中图分类号: P579 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2010)03-0270-04

Experimental study of synthesizing Mullite Whiskers by Andalusite-Sericite Phyllite

JIANG Xiaoxian¹, LI Jinhong¹, ZHAO Hongwei², TONG Lingxin¹

1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Department of Advanced Ceramics and Refractories, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China

Abstract: Mullite whiskers have been successfully synthesized by andalusite-sericite phyllite, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at different temperatures of 1200℃, 1300℃ and 1400℃. The growth mechanism and micromorphology of mullite whisker were investigated by XRD and SEM. The results showed that mullite whiskers with length of 13~20 μm and aspect ratio of greater than 20 can be manufactured in 6 hours at 1400℃. The experiment showed the “light-grade” andalusite mineral could get high quality whiskers at suitable conditions.

Key words: andalusite; sericite phyllite; mullite; whiskers

莫来石晶须具有耐高温、抗氧化、热膨胀系数小、高温强度高, 以及抗热震性能好等优点^[1], 不仅可作为金属、高分子、陶瓷基材料的增强组分, 提高其热稳定性能, 而且与非氧化物晶须相比, 能够在更高的温度和氧化条件下使用^[2,3]。莫来石呈链状结构, 晶体自然生长形状为沿 c 轴延伸的长柱状、针状, 因而可通过控制合成条件来获得晶须^[4]。

合成莫来石晶须的方法很多, 但由于富硅铝矿石及部分工业固体废弃物来源广泛, 资源丰富, 近年来以它们作为制备莫来石晶须的原料倍受重视。Kim 等^[5]通过煅烧高岭土、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等混合料, 在 1400℃ 合成直径为 0.5 μm, 长径比大于 17 的莫来石晶须。Katsuki 等^[6]在 1400~1600℃ 分解瓷土发现在氧化铝颗粒表面生成莫来石晶

须, 长度达 50~200 μm, 直径为 1~3 μm。Park 等^[7]通过煅烧含 Al_2O_3 23.29% 的粉煤灰, 1300℃ 合成直径为 0.6~1.8 μm, 长径比大于 30 的莫来石晶须。

红柱石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 为无水铝硅酸盐矿物, 高温下可转化为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 和熔融态游离 SiO_2 ^[8]。由红柱石生成的莫来石耐火材料具能耗低、体积稳定、抗蠕变性好、抗热冲击性能强等优势^[9,10], 国内外先后有许多学者研究过红柱石矿粉的莫来石化行为和烧结性能^[11~16]。但我国优质红柱石资源储量有限, 能否利用低品位红柱石合成莫来石, 尤其是合成高性价比的莫来石晶须? 对于保护我国优质红柱石, 合理开发低品位硅铝矿物资源, 以及资源可持续发展均具有重要的意义。本文

收稿日期: 2009-12-08 收到, 2010-01-20 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40602008); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助(NCET-08-0828)

第一作者简介: 姜晓谦(1987-), 女, 本科生, 材料科学与工程专业。E-mail: 402598942@qq.com.

通讯作者: 李金洪, 男, 教授。E-mail: jinhong@cugb.edu.cn.

探讨以红柱石绢云母千枚岩为主要原料合成莫来石晶须的可行性。

1 实 验

1.1 红柱石绢云母千枚岩矿的特征

红柱石绢云母千枚岩样品采自内蒙古蹬口县。岩石镜下特征(图 1): 斑状变晶结构, 基质具显微鳞片变晶结构、揉皱千枚状-片状结构; 主要矿物为绢云母-白云母、绢云母化红柱石、石英以及不透明矿物等; 红柱石已发生绢云母化, 仅见其假像, 但有少量不规则状的红柱石残留体, 并含有碳质等不透明矿物。绢云母有时呈定向分布, 与外围绢云母方向

一致; 不透明矿物可能为碳质和铁质等。岩石薄片矿物含量: 绢云母化红柱石 20% ~ 25%, 绢云母-白云母 40%, 石英 30%, 黄铁矿等不透明矿物 3% ~ 5%, 以及少量不明矿物。

X 射线粉末衍射分析表明, 主要结晶相为石英、白云母等(图 2), 发现少量绿泥石-蛇纹石混层矿物, 但未见红柱石的衍射峰, 这可能与红柱石已大部分发生绢云母化蚀变, 晶体结构已遭到破坏有关。

1.2 原料及配料

实验用红柱石绢云母千枚岩(简写 AP) 主要化学组成(%) 为: SiO₂ 55.56, Al₂O₃ 24.06, Fe₂O₃ 9.65, MgO 1.19, K₂O 3.44, TiO₂ 0.95, Loss 5.15。

其他原料 NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O、NaH₂PO₄ · 2H₂O、Al₂O₃ 和 SiO₂ 产自北京化学试剂厂, 均为分析纯。实验设计的质量配比及铝硅摩尔比见表 1。

1.3 晶须制备

将红柱石绢云母千枚岩、NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O、NaH₂PO₄ · 2H₂O、Al₂O₃ 和 SiO₂ 按设计的配方放入配有氧化铝铝球的高密度聚乙烯罐中, 加入无水乙醇, 使料: 球: 乙醇为 1: 2: 1.5。球磨 5 h, 使之混合均匀。烘干后研磨至 0.074 mm 以下。置于钢模具中, 在 30 MPa 下干压成型, 制成 30 mm × 5 mm × 5 mm 的长条试样。经 110℃ 下烘干 24 h, 放入型号为 SX2-8-16 的箱式电阻炉中, 分别在 1200℃、1300℃、1400℃ 下煅烧 6 h。

NaH₂PO₄ · 2H₂O 可加快玻璃相熔融, 促进晶须的生长^[7]; 为了有效地从晶须中溶去玻璃相, 烧制后试样分别放入质量分数达 20% 和 40% HF 的溶液中, 在 50℃ 下加热 5 h, 用水清洗后干燥, 待测试用。

表 1 原料质量配比

Table 1 Compositions of the raw materials		%				
编号	AP	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O/ g	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O/ g	SiO ₂ / g	Al ₂ O ₃ / g	Al ₂ O ₃ / SiO ₂ (mol)
A-1	10	5.48	0.36	2.5	0	0.22
A-2	10	5.48	0.31	0	0	0.32
A-3	10	5.48	0.33	0	0.94	0.42
A-4	10	5.48	0.35	0	1.89	0.52

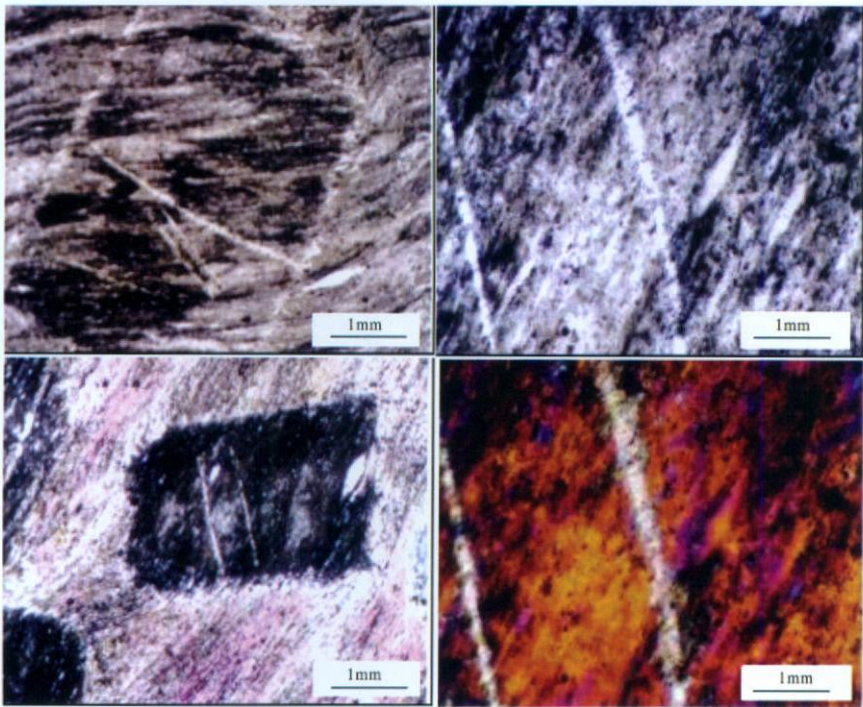


图 1 红柱石绢云母千枚岩薄片的偏光显微镜照片

Fig. 1 The polarizing microscopy of andalusite-sericite phyllite

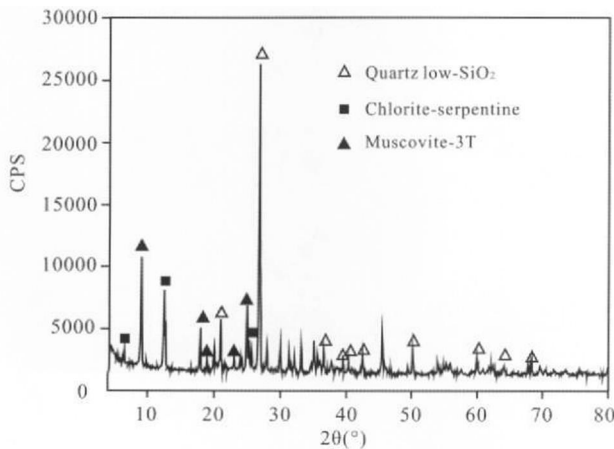


图 2 红柱石绢云母千枚岩的 XRD 分析图谱

Fig. 2 XRD spectra of andalusite-sericite phyllite

1.4 测试分析

X 射线粉末衍射分析在北京大学微构分析实验室进行。所用仪器为普析通用 XD-3 型, Cu 靶, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速度 0.08°/s。样品经喷金处理后, 采用 FEI 公司生产的 Quanta 600 型扫描电子显微镜(SEM), 喷金处理后, 在低真空 100 Pa 条件下对其进行观察和微区成分分析。

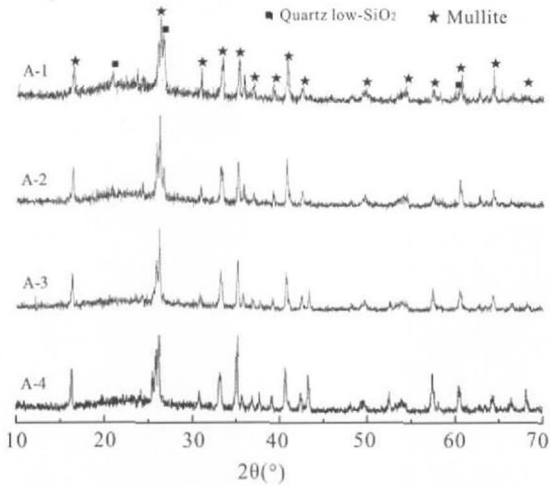


图 3 试样在 1200 °C 煅烧 6 h 后的 XRD 图
Fig. 3 XRD spectra for A₁~ A₄ were calcined for 6h at 1200 °C

总体上, 1200 °C 时, 已有莫来石生成, Al₂O₃/ SiO₂ 摩尔比低的试样中仍有少量石英; Al₂O₃/ SiO₂ 摩尔比高时, 原料全部转化成莫来石。温度继续升高, 石英反应完全, 试样全部生成莫来石。

一般认为红柱石的分解温度为 1400 ~ 1500 °C^[8]。反应式如下:

$3\text{Al}_2\text{SiO}_5 \longrightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{SiO}_2$ (1)

但实验中发现 1200 °C 时已经出现莫来石相, 且在 1300 °C 以上基本完成莫来石化。实验原料红柱石基本已绢云母化, 绢云母属于 2: 1 型层状结构的富钾铝硅酸盐矿物。在烧成过程中, 金属离子特别是层

2 结果与讨论

2.1 物相转化过程

经 1200 °C 煅烧 6 h 后, A-1 和 A-2 试样生成了莫来石, 但仍有部分石英, A-3 和 A-4 试样全部形成莫来石(图 3)。当温度升高到 1300 °C 和 1400 °C 时, 所有的试样都生成莫来石(图 4)。

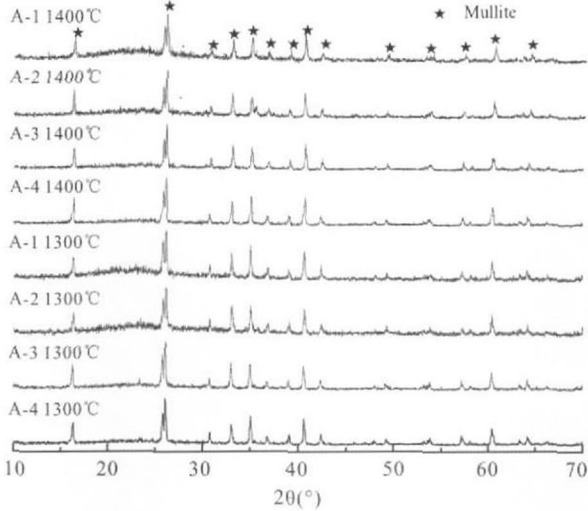
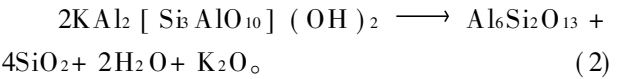


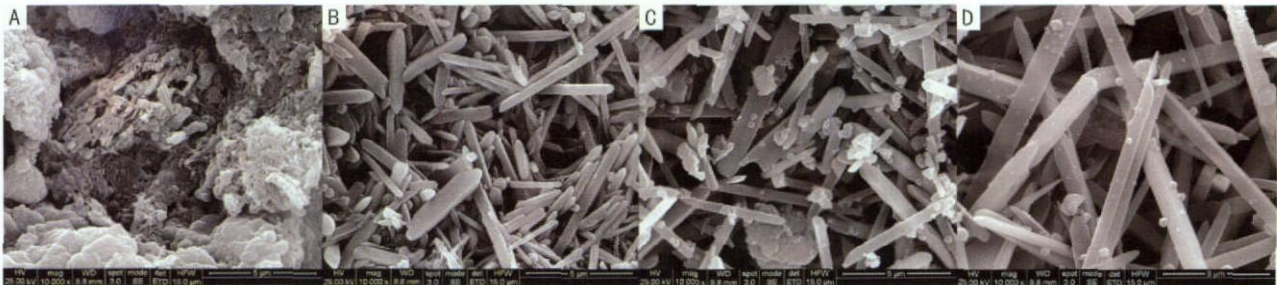
图 4 试样在不同温度下煅烧 6 h 后的 XRD 图
Fig. 4 XRD spectra for A₁~ A₄ were calcined for 6 h at different temperatures for 6 h

间 K⁺ 的扩散, 导致 Al³⁺ 过饱和, 易在层间附近形成颗粒极细的针状莫来石^[17]。绢云母莫来石化温度在 1200 °C 左右, 其莫来石化反应如下:



2.2 晶须的显微形貌

以 A-1 试样为例, 探讨莫来石晶须在不同温度下的生长。在 1200 °C 时(图 5A), 初步发育和生长莫来石晶核和微晶, 但尺寸较小; 1300 °C(图 5B)是晶核和微晶生长较为优势的温度条件, 此时大量莫来石微晶快速生长成晶须, 最长的晶须可达 5 μm,



A A-1: 1200 °C, B A-1: 1300 °C, C A-1: 1400 °C, D A-2: 1400 °C

图 5 不同条件下合成莫来石晶须的 SEM 图
Fig. 5 SEM micrographes of mullite whisker synthesized at different conditions

晶须表面光洁,但大小不一,大部分晶须尺寸较小;1400℃时(图5C)时莫来石晶核基本上生长成了晶须,长度达5~10 μm。在晶须表面的小颗粒杂质,可能是HF溶液处理不完全,残留了部分玻璃相。

图5D是A-2样在1400℃煅烧后,用质量分数为40% HF处理的SEM图。20% HF处理后的试样仍有很多玻璃相颗粒覆盖在晶须表面,而40% HF处理后的试样玻璃相明显减少,表明HF质量分数40%是比较合适的浓度。图5D可见,晶须发育良好且相互交联,尺寸均匀,长约13~20 μm,长径比大于20。

3 结 论

(1) 山西红柱石绢云母千枚岩虽是一种低品位红柱石资源,但仍可生产出高质量的莫来石晶须。

(2) 1200℃为莫来石晶核和微晶开始生长的阶段;随着温度升高,莫来石晶须生长加快,1400℃时晶须生长最好。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.32,在1400℃煅烧6 h,可以制得长约13~20 μm,长径比大于20的莫来石晶须。晶须尺寸均一,表面光洁,杂质少。

参考文献 (References):

- [1] 袁建君,刘智恩,韩玉.溶胶-凝胶法制备莫来石晶须[J].硅酸盐学报,1996,24(3):342-346.
Yuan Jianjun, Liu Zhien, Han Yu. Preparation of mullite whiskers by sol-gel method [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(3): 342-346. (in Chinese with English abstract)
- [2] Baranwal R, Villar M P, Garcia R, Laine R M. Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano mullite powder: powder characterization and sintering behavior [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, (84): 951-961.
- [3] Okadok K, Otsuka N. Synthesis of mullite whiskers by vapour phase reaction [J]. J. Mater. Sci. Lett., 1989, 8 (9): 1052-1054.
- [4] 朱伯铨,李雪冬,郝瑞,汪厚植.在硫酸钠熔盐中合成莫来石晶须[J].耐火材料,2006,40(3):165-168.
Zhu Boshuan, Li Xuedong, Haorui, Wang Houzhi. Synthesis of mullite whisker in molten sodium sulphate [J]. Refractories, 2006, 40 (3): 165-168. (in Chinese with English abstract)
- [5] Kim B M, Cho Y K, Yoon S Y, Stevens R, Park H C. Mullite whiskers derived from kaolin [J]. International Ceramics, 2009(35): 579-583.
- [6] Katsuki H, Ichinose H, Furuta S. Growth of mullite whiskers on alumina particle by thermal decomposition of clay minerals [J]. Ceram Soc Jap., 1996, 104(1212): 788-791.
- [7] Park Y M, Yang T Y, Yoon S Y, Stevens R, Park H C. Mullite whiskers derived from coal fly ash [J]. Materials Science and Engineering (A), 2007, (454-455): 518-522.

- [8] 贾江议,李谦,曹贞源.红柱石的莫来石化作用及机理[J].河南科技大学学报(自然科学版),2004,25(3):100-104.
Jia Jiangyi, Li Qian, Cao Zhenyuan. Transformation and mechanism of andalusite to mullite [J]. Journal of University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2004, 25(3): 100-104. (in Chinese with English abstract)
- [9] Lionel R, Miche R. Andalusite based high alumina castables [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85(2): 373-378.
- [10] 魏小英.高炉热风炉用低蠕变粘土砖的研制及生产[J].四川冶金,2004,(2):28-29.
Wei Xiaoying. Manufacture of low-creep fireclay brick used in hot blast stove of BF [J]. Metallurgy of Sichuan, 2004, (2): 28-29. (in Chinese with English abstract)
- [11] 林彬荫,禄向阳,王洪顺.红柱石精矿与粗晶体烧结性能的研究[J].耐火材料,1990,24(1):28-32.
Lin Binyin, Lu Xiangyang, Wang Hongshun. The research of sinter performance of andalusite concentrate and granular crystalline [J]. Refractories, 1990, 24 (1): 28-32. (in Chinese with English abstract)
- [12] 石干,孙庚辰.硅线石、红柱石及蓝晶石在材料中的莫来石化行为[J].耐火材料,1992,26(6):311-314.
Shi Gan, Sun Gengchen. Mullitization behavior of sillimanite, andalusite and kyanite in materials [J]. Refractories, 1992, 26 (6): 311-314. (in Chinese with English abstract)
- [13] 文洪杰,苗圃,李文超.红柱石的莫来石化动力学[J].耐火材料,1995,29(3):140-141,148.
Wen Hongjie, Miao Pu, Li Wenchao. Mullitization dynamics of andalusite [J]. Refractories, 1995, 29 (3): 140-141, 148. (in Chinese with English abstract)
- [14] 李博文,翁润生,周珣若.红柱石微粉的烧结性能[J].耐火材料,1999,33(3):130-132.
Li Bowen, Weng Runsheng, Zhou Xunruo. Sinterability of andalusite micropowder [J]. Refractories, 1999, 33 (3): 130-132. (in Chinese with English abstract)
- [15] 李柳生,徐国辉,任刚伟.南非红柱石细粉的烧结行为和莫来石化研究[J].耐火材料,2006,40(6):423-425.
Li Liusheng, Xu Guohui, Ren Gangwei. Sintering behavior and mullitization of andalusite powder from South Africa [J]. Refractories, 2006, 40 (6): 423-425. (in Chinese with English abstract)
- [16] 师静蕊,李楠.新疆红柱石的莫来石化试验[J].耐火材料,2006,40(2):147-148.
Shi Jinglei, Li Nan. Mullitization study of andalusite of Xinjiang [J]. Refractories, 2006, 40 (2): 147-148. (in Chinese with English abstract)
- [17] 耿谦.新型陶瓷原料——绢英岩在生产中的作用机理[J].陶瓷科学与艺术,2004,(1):28-31.
Gen Qian. Action mechanism of a new kind raw material:绢英岩 in ceramic production [J]. Ceramics Science & Art, 2004, (1): 28-31. (in Chinese with English abstract)